```
ANSWER 19 OF 24 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN
L6
AN
     122:87744 CA
ΕD
     Entered STN: 18 Feb 1995
     Admixtures for cement, and cement compositions
TI
     containing the admixtures
     Kyogoku, Yasuhiro; Kanamori, Shinji; Ida, Makio; Mihara, Toshio
IN
     Denki Kagaku Kogyo Kk, Japan
PA
SO
     Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
     CODEN: JKXXAF
DT
     Patent
    Japanese
LA
IC
     ICM C04B022-12
     ICS C04B022-14; C04B024-26; C04B028-02; C04B028-22
CC
     58-1 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)
FAN.CNT 1
     PATENT NO.
                        KIND
                               DATE
                                           APPLICATION NO.
                                                                 DATE
                                           -----
                        ----
    JP 06256053
                         A2
                               19940913
                                           JP 1993-39922
                                                                 19930301
PRAI JP 1993-39922
                               19930301
CLASS
 PATENT NO.
                CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
                ----
                       ------
                ICM
JP 06256053
                       C04B022-12
                ICS
                       C04B022-14; C04B024-26; C04B028-02; C04B028-22
                IPCI
                       CO4B0022-12 [ICM,5]; CO4B0022-14 [ICS,5]; CO4B0024-26
                       [ICS,5]; C04B0028-02 [ICS,5]; C04B0028-22 [ICS,5]
AB
    Th admixts. contain latent hydraulic binders, Ca fluoroaluminates, inorg.
    sulfates, thickeners, and water reducing agents, and
    are mixed with cement to give the cement compns.
    Concrete prepared from a composition containing portland cement 56,
    fly ash 24, Ca fluoroaluminate 10, and II-type anhydrite
    10 weight parts 460, water 158.1, fine aggregate 889, coarse
    aggregate 741, and Darex Super 100PHX (water reducing
    agent) 6.9 kg/m3, with addition of Me cellulose 20, and air-entraining agent
    23 g/m3, had excellent workability and 3-, 7-, and 28-day compressive
    strength 260, 340, and 480 kg/cm2, resp.
ST
    calcium fluoroaluminate sulfate cement; fly
    ash calcium fluoroaluminate concrete
IT
    Concrete
```

- Cement - flyash - water - water reducing again

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-256053

(43)公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	00/10	識別記号	庁内整理番号		FI							技術表示箇所
C 0 4 B	22/12	_										
	22/14	С										
		Α										
	24/26	Z										
	28/02											
_				審査請求	未請求	請求項	の数2	OL	(全	5	頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	<del>-</del>	特顯平5-39922			(71)	出願人	00000	3296				
							電気化	<b>上学工業</b>	株式会	₹社	:	
(22)出願日		平成5年(1993)3月1日					東京都	8千代田	区有数	医町	17	目4番1号
					(72)	発明者	京極	康弘				
							新潟県	西頸城	郡青湘	師	大字	青海2209番地
							電気化	<b>上学工業</b>	株式会	₹社	青海	工場内
					(72)	発明者	金森	伸治				
							新潟県	西頸城	那會沒	無町	大字	青海2209番地
								上学工業				
					(72)	発明者			P11-24	~ I-	. 13 176	
					(12)	76-21-FI			我幸多	स्त्र भार	44	青海2209番地
							<b>地文</b> (1)	上学工業	怀风范	<b>*</b> fI	月世	工物内
												最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和材及びセメント組成物

# (57)【要約】

【目的】 土木・建築分野において使用されるセメント 混和材及びセメント組成物を提供すること。

【構成】 潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネ 一ト、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とする セメント混和材であり、セメントと該セメント混和材か らなるセメント組成物を構成とする。

【効果】 本発明のセメント混和材を使用すると、強度 発現性、特に、初期強度発現性が良好で、しかも流動性 が良く、充填性が向上する等の効果を奏する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とするセメント混和材。

【請求項2】 セメントと請求項1記載のセメント混和 材からなるセメント組成物。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、土木・建築分野において使用されるセメント混和材及びセメント組成物に関す 10 る。

#### [0002]

【従来の技術とその課題】従来、セメントは、土木・建築分野で多量に使用され、セメントと骨材などからなるコンクリートを道路や建築構造物などに打設し、施工されている。

【0003】そして、近年、現場作業員の確保の困難性や大規模施工の増加から、施工の省力化を目的として、増粘剤や減水剤を多量に配合し、かつ、フライアッシュや高炉スラグなどの潜在水硬性物質をセメントと置換し20た、締め固めの不要な、または、微振動で締め固めのできるコンクリート配合組成物が提案されている(特開平3-45522号公報、特開平3-237049号公報)。

【0004】しかしながら、これらのコンクリート配合 組成物は、強度発現性が損なわれる傾向にあるという課 題があった。

【0005】本発明者は係る現状に鑑み、強度発現性の 改良について検討した結果、特定のセメント組成物が前 記課題を解決することができるとの知見を得て本発明を 完成するに至った。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とするセメント混和材であり、該セメント混和材とセメントからなるセメント組成物である。

【0007】以下に本発明を詳しく説明する。

【0008】本発明に係る潜在水硬性物質は、セメントと併用することによって、流動性、材料分離抵抗性、並びに、密実性を向上させるものであり、具体的には、シ 40 リカヒューム、フライアッシュ、及び高炉スラグ微粉末等のポゾラン物質が挙げられる。潜在水硬性物質の粉末度は、特に限定されるものではないが、ブレーン値で40 00cm²/g以上が好ましい。

【0009】潜在水硬性物質の使用量は、セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、10~65重量部が好ましい。10重量部未満では、セメント組成物の流動性や材料分離抵抗性が十分でなく、65重量部を越えると流動性が極端に低下する傾向がある。

【0010】本発明で使用するセメントとは、例えば、

普通、早強、及び超早強等、JIS R5210やASTN C150などの国内外の工業規格で規定される各種ポルトランドセメントが挙げられる。

【0011】本発明に係るカルシウムフロロアルミネートは、無機硫酸塩と併用して、初期強度の発現性を改良する急硬成分として使用されるもので、石灰質、アルミナ質、及びフッ化物を各々主成分とする各種原料を、焼成後の生成物中のCa0、Al₂0。及びCaF₂のモル比が、Ca0を1とすると、Al₂0。が0.65~1.5、CaF₂が0.01~0.32になるように配合し、1,000℃以上で焼成することにより得られる。実用的には、さらに粉砕、分級して、適当な粒度、例えば、プレーン値で1,000~8,000cm²/gにすることが好ましい。

【0012】Ca0、Al203、及びCaF2の比率は、xCa0・yAl203・zCaF2(ただし、x/y/z=1/0.65~1.5/0.01~0.32)で示される範囲であることが必要であり、さらに好ましくはxCa0・yAl203・zCaF2(ただし、x/y/z=1/0.7~1.0/0.1~0.25)であり、この範囲外では本発明の目的である強度発現性が不十分となる傾向がある。

【0013】焼成方法に関しては、特に限定されるものではないが、例えば、電気炉もしくはロータリーキルンなどを使用することが挙げられ、焼成時間も、特に限定されるものではない。焼成物の冷却方法についても、特に限定されるものではなく、例えば、水や高圧空気などによる急冷法や、放置による徐冷法などいずれの方法を用いることも可能である。

【0014】また、生成物は結晶質あるいは非晶質を問わず、いずれも、使用することが可能であり、他の成分あるいは不純物の存在も特に限定されるものではない。
30 特に工業プロセスを考えた場合、他の成分として工業原料よりSiO2、Fe2Os、TiO2、MgO、及びSO3等の混入が予想されるが、通常これらの混入量は20重量光未満であり、本発明のセメント組成物の物性を損なうものではない。

【0015】本発明に係る無機硫酸塩とは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸塩であり、例えば、無水、半水、並びに、二水の硫酸カルシウムが好ましいものとして挙げられ、その中でもII型無水セッコウのような、難溶性又は不溶性のものがより好ましい。

【0016】無機硫酸塩の使用量は、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対して、50~300重量部が好ましく、100~200重量部がより好ましい。50重量部未満では、強度発現が十分でなく、300重量部を越えるとセメント組成物の寸法安定性が悪くなる恐れがある。

【0017】カルシウムフロロアルミネートと無機硫酸塩とからなる急硬成分の配合量は、セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対して、5~30重量部が好ましく、20重量部程度がより好ましい。5重量部未満では、強度発現性が十分でなく、30重量部を越すとセメント組成物の流動性の保持が困難と

3

なる傾向がある。

【0018】本発明に係る増粘剤は、流動性の保持や材 料分離を抑制するために使用されるもので、具体的に は、水溶性高分子である、メチルセルロース系、ポリエ チレングリコール系、エチレンオキサイド系、ポリアク リルアマイド等のアクリル系、及びポリピニルアルコー ル系等が挙げられるが、既に、水中不分離性混和剤とし て市販されているものを使用することも可能である。

【0019】ここで、水中不分離性混和剤としては、例 「アスカクリーン」、竹本油脂社製商品名「アクアセッタ 一」、及び電気化学工業社製商品名「デンカスタビコン A」等が挙げられ、アクリル系として、三共化成工業社 製商品名「シーベター」や東亜合成化学社製商品名「アロ ンシークリートWiなどが挙げられる。

【0020】これら増粘剤の使用量は、メーカーの指定 量で良いが、通常コンクリート1m3当たり、0.01~2kg 程度が好ましく、目的や使用状況によって使用量を適宜 変化することが好ましい。

【0021】本発明に係る減水剤は、特に制限されるも 20 る。 のではないが、高性能減水剤、高性能AE減水剤、及び 流動化剤の使用が好ましい。

【0022】高性能減水剤、高性能AE減水剤、及び流 動化剤は、大別してナフタリン系、メラミン系、ポリカ ルポン酸系、及びアミノスルホン酸系等に分類される。 その代表例としては、ナフタリン系として、花王社製商 品名「マイティ2000WI」等及び電気化学工業社製商品名 「デンカFT-500」や「デンカFT-80」などが挙げられ、メラ ミン系として、昭和電工社製「メルメントF-10」や日本シ ー力社製商品名「シーカメント1000H」などが挙げられ、 ポリカルポン酸系として、デンカグレース社製商品名 「ダーレックススーパー100PHX」や「ダーレックススーパ -200」及びエヌエムビー社商品名「レオビルドSP-8HS」な どが挙げられ、アミノスルホン酸系として、藤沢薬品工 業社製商品名「パリックFP-100U」等が挙げられる。その 他、日曹マスタービルダーズ社、日本ゼオン社、神戸材 料社、山陽国策パルプ社、竹本油脂社、福井化学工業 社、及び第一工業製薬社等各社より同様の減水剤が市販 されている。

定の範囲で十分ではあるが、ナフタリン系やメラミン系 は、セメント100重量部に対して、1~4重量部、ポリ カルポン酸系やアミノスルホン酸系は1~2重量部が好 ましいが、特に限定されるものではない。

【0024】さらに、本発明においては、モルタルやコ ンクリートに通常使用される骨材や他の混和材料を併用 することも可能である。

【0025】他の混和材料としては、例えば、鋼鐵維等 の繊維類、ポリマーエマルジョンやラテックス、シリコ ーン樹脂などの発水剤、着色剤、AE剤、防鯖剤、塩化 50 0.9/0.2、ブレーン値5,000cm²/g

カルシウムや珪酸ナトリウムなどの防水剤、並びに、防 凍剤等が挙げられ、その中の一種又は二種以上を、本発 明の目的を実質的に阻害しない量で併用することが可能 である。

【0026】各材料の混合方法としては、特に、制限さ れるものではなく、各々の材料を施工時に混合してもよ いし、予め一部もしくは全部を混合しておいても差し支 えない。

【0027】また、その混合装置としては、特に制限さ えば、セルロース系として、信越化学工業社製商品名 10 れるものではないが、例えば、傾胴ミキサー、千代田技 研工業社製オムニミキサー、V型ミキサー、ヘンシェル ミキサー、及びナウターミキサー等の既存のいかなる撹 拌装置も使用可能である。

> 【0028】本発明のセメント組成物を使用した施工に ついては、従来のモルタルあるいはコンクリートの施工 に準じればよく、特別な装置や工法などは必要としな 11

[0029]

【実施例】以下実施例により、本発明を具体的に説明す

【0030】実施例1

セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、 潜在水硬性物質を30重量部、並びに、セメント、潜在水 硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対 して、カルシウムフロロアルミネート/無機硫酸塩の重 量比が表1に示すような割合の急硬成分を、20重量部使 用して結合材を配合し、コンクリート中の結合材の単位 量を460kg/m³とし、その他の単位量を、水158.1kg/m³、 細骨材889kg/m³、粗骨材741kg/m³、增粘剤20g/m³、減水 30 剤6.9kg/m³、及びAE剤23g/m³としたコンクリートを調 整した。このコンクリートの圧縮強度を測定してその強 度発現性の、また、流動性の指標となるスランプフロー 値とVF(S)値を測定してコンクリートの流動性の、さら には、急硬成分無添加の圧縮強度と比較勘案して初期強 度改善性の、そして、VF(S)値から充填性の試験を実施 した。結果を表1に併記する。

【0031】 <使用材料>

セメント:電気化学工業社製普通ポルトランドセメント 潜在水硬性物質A:東北発電工業社製フライアッシュ 【0023】これらの減水剤の使用量は、メーカーの指 40 カルシウムフロロアルミネートa:市販炭酸カルシウ ム、市販アルミナ、及び試薬特級のフッ化カルシウムを

混合し、電気炉を使用し、白金ルツボ中で1,700℃、2 時間焼成後、水中に投入して急冷し、カルシウムフロロ アルミネートの焼成物を得た。焼成物の組成はモル比で CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaF<sub>2</sub>=1/0.8/0.2で、粉砕してブレーン値5.00 Ocm²/gに調整。

カルシウムフロロアルミネートb: CaO/Al2O3/CaF2=1/ 0.6/0.25、プレーン値5,000cm²/g

カルシウムフロロアルミネート c: CaO/Al 203/CaF2=1/

無機硫酸塩: II型無水セッコウ、ブレーン値5,000cm2/g

増粘剤 : 信越化学工業社製メチルセルロース

滅水剤 : デンカグレース社製商品名「ダーレックスス

ーパー100PHX」主成分ポリカルポン酸

AE剤 : デンカグレース社製商品名「AEA-S」 細骨材 : 新潟県姫川産、比重2.63、FM2.74 租骨材 : 新潟県姫川産、比重2.67、FM6.94

【0032】〈測定方法〉

圧縮強度: JIS R 5201に従った。

スランプフロー値:財団法人、沿岸開発技術センターお 10 定、VF(S)値20cm以上が◎、15cm以上が○、さらに、15c よび漁港漁村建設技術研究所発行、水中不分離性コンク リート・マニュアル、付録1、「水中不分離性コンクリ

ートの試験、スランプフロー試験」に従い、コンクリー\*

\*トの広がりを直角方向に2点測定した。

VF(S)値:土木学会制定案のV.F.コンシストメーター を用い、無振動でセメント組成物をシリンダー下部の孔 から流出させ、流動が停止した時点での円筒容器内のセ メント組成物上面の下がりを測定し、これをVP(S)値と した。

初期強度改善性:急硬成分無添加の圧縮強度より高けれ ば〇、低ければ×

充填性 :無振動でのコンクリートの充填性について判

[0033]

【表1】

実験	##994 700	無機	圧縮	強度(kgf/cm²)		P(S) 初期		備考
No.	アルミネート	硫酸塩	3 日	7 日 28日	フロー値 (cm)	値 強度 (cm) 改善性	充塡性	
1- 1	- 0	0	170	280 475	6 5 × 6 3 2	2.5 ×	0	比較例
1- 2	a 1 0 0	0	160	265 460	5 5 × 5 3 1	5.5 ×	0	比較例
1- 3	a 1 0 0	5 0	240	3 3 0 4 6 0	6 2 × 6 4 2	0.5 O	0	実施例
1- 4	a 1 0 0	100	260	340 480	6 2 × 6 1 2	0.8	0	実施例
1- 5	a 1 0 0	200	265	350 485	6 2 × 6 3 2	1.5	0	実施例
1- 6	a 1 0 0	300	270	350 490	60×59 1	9.5 O	0	実施例
1- 7	- 0	100	165	265 460	4 5 × 4 5 1	0.0 ×	×	比較例
1- 8	b 1 0 0	200	2 6 0	3 4 0 4 7 0	6 3 × 6 3 2	1.0 0	0	実施例
1- 9	c 1 0 0	200	265	350 480	61×62 2	1. 3 O	0	実施例

カルシウムフロロアルミネートと無機筋酸塩は(重量部) 初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは〇、低強度のときは× 充塡性で、VF(S)値20cm以上が@、15cm以上が○、15cm未満が×

#### 【0034】 実施例2

セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合 材100重量部に対して、カルシウムフロロアルミネート /無機硫酸塩の重量比が1/2の急硬成分20重量部、並 びに、セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対 して、表2に示すように、潜在水硬性物質の種類と量を 変えたこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表2 に併記する。

【0035】〈使用材料〉

潜在水硬性物質B:高炉スラグ、プレーン値4,200cm2/g

[0036]

【表2】

7

実験	潜在			スランプ	VF(S)	初期	1D 14.	45.	
No.	水硬性 物質	3 日	7 日	28日	フロー値 (cm)	(cm)	強度 改善性	充填性	備考
2- 1	- 0	3 0 5	390	5 1 0	4 8 × 4 8	1 4. 5	0	×	比較例
2- 2	A 1 0	290	390	500	57×59	1 7. 3	0	0	実施例
2- 3	A 5 0	240	3 3 0	465	63×64	2 1. 3	0	0	実施例
2- 4	A 6 5	2 2 0	3 2 0	4 4 0	55×56	1 & 5	0	0	実施例
2- 5	B 1 0	3 0 5	400	5 4 0	5 8 × 5 5	1 6. 5	0	0	実施例
2- 6	B 3 0	280	360	520	6 2 × 6 4	2 0. 5	0	0	実施例
2- 7	B 5 0	260	3 3 5	5 1 5	6 0 × 6 0	20.3	0	0	実施例
2- 8	B 6 5	2 2 0	330	500	5 5 × 5 4	1 7. 3	0	0	実施例

潜在水硬性物質はセメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対する(重量部) 初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは〇、低強度のときは× 充塡性で、VP(S)値20cn以上が◎、15cn以上が○、15cn未満が×

# 【0037】 実施例3

セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、 潜在水硬性物質30重量部、並びに、セメント、潜在水硬 性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対す 20 【0038】

\*比が1/2の急硬成分の量を表3に示すように変えたこ と以外は実施例1と同様に行った。結果を表3に併記す

8

【表3】

る、カルシウムフロロアルミネート/無機硫酸塩の重量\*

	実験	急硬	圧縮:	鱼度(kg	(/cm²)	スランプ	VF(S)	初期	-t- the tal.	H11.
	No.	成分	3 日	7 日	28日	フロー値 (cm)	値 (cm)	強度 改善性	充塡性	備考
	1- 1	0	1 7 0	280	475	6 5 × 6 3	2 2 5	×	0	比較例
	3- 1	5	205	290	480	6 4 × 6 3	2 2. 0	0	0	実施例
ı	3- 2	10	220	3 3 5	480	63×62	2 1. 5	0	0	実施例
	3- 3	3 0	280	3 7 0	490	58×59	18.0	0	0	実施例

急硬成分は、セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に

対する(重量部) 初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは〇、低強度のときは× 充壌性で、VF(S)値20cm以上が⑥、15cm以上が〇、15cm未満が×

[0039]

【発明の効果】本発明のセメント混和材を使用すると、

強度発現性、特に、初期強度発現性が良好で、しかも流 動性が良く、充填性が向上する等の効果を奏する。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号 FΙ

技術表示箇所

(72)発明者 三原 敏夫

C 0 4 B 28/22

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内